

## MINERIA

# Estudio mineralógico y geoquímico del gossan de los depósitos de Fe, Pb, Zn de la Unión (Sierra de Cartagena)

Por R. LUNAR, J. I. MANTECA, P. RODRIGUEZ, J. L. AMOROS

## RESUMEN

En este trabajo se estudia la mineralogía y geoquímica del gossan de las mineralizaciones de Fe, Pb y Zn de La Unión (Cartagena) y se identifican las fases minerales portadoras de la plata y su distribución. Se trata brevemente de la mineralización primaria o de sulfuros, analizando la expresión mineralógica de la plata y su distribución espacial. Se estudian y caracterizan las especies minerales que constituyen el gossan de estas mineralizaciones y se compara con el gossan de otras mineralizaciones.

Los minerales principales que constituyen el gossan de los yacimientos de La Unión son: gohetita, hematites y en menor proporción minerales del grupo de la jarosita. Como minerales accesorios aparecen anglesita, cerusita, siderita, smithsonita. Aparecen también óxidos de Mn conteniendo algo de Pb, Zn, Fe, K o Ba, tales como psilomelano, cryptomelano, calcofanita, heterolita y coronadita.

En general, los principales minerales portadores de la plata son los minerales del grupo de la jarosita, aunque localmente la querargirita puede ser un mineral principal acompañado por cerusita y anglesita. La distribución de este elemento en las muestras estudiadas pone de manifiesto una dispersión muy grande.

## 1. Introducción y antecedentes

Las mineralizaciones de la Sierra de Cartagena (fig. 1), vienen siendo explotadas desde los tiempos de fenicios y romanos, en que se beneficiaban los filones y yacimientos más ricos. Existen numerosos estudios de esta zona, tanto estratigráficos y estructurales como petrológicos y mineralógicos. En cuanto a los trabajos de mineralogía son numerosas las publicaciones ya desde antiguo, como las de BASILIO TRÍAS, A. (1883), sobre las minas de plomo y cinc de Cabejo Rajado, las de PILZ, R. (1927) y GUARDIOLA, R. (1927) sobre el distrito minero de Cartagena, en las que se aborda la génesis de estas mineralizaciones. No existe acuerdo, entre los distintos autores que han estudiado las mineralizaciones, en cuanto a su origen. FRIEDERICH, G. (1964), en su trabajo sobre la mineralogía de la Sierra de Cartagena, defiende la idea de que hay una sola fase de mineralización, de origen hidrotermal subvolcánico, en el Terciario. PAVILLON, M. J. (1969), afirma, sin embargo, que se han formado yacimientos de tres edades diferentes por episodios volcánicos en el Paleozoico, Mioceno y Pleistoceno. ALLABERT, J. (1973) tam-

bién afirma que hay más de una fase de mineralización, unas de edad preterciaria y otras de edad terciaria.

OEN, I. S., J. C. FERNÁNDEZ y J. I. MANTECA (1975), estudian las condiciones físico-químicas de las diversas paragénesis de los yacimientos de La Unión, y llegan a la conclusión de que todos ellos se deben a una fase hidrotermal-subvolcánica en el Terciario Superior.

Posteriormente, OVEJERO, G., J. P. JACQUINS y SERVAJEAN (1976), en un trabajo sobre estas mineralizaciones y su contexto geológico, piensan que hay mineralizaciones preorogénicas de origen sedimentario y volcanosedimentario y otras post-orogénicas de origen discutido. Existen además trabajos sobre la Sierra de Cartagena sobre aspectos más parciales, como el de OEN, I. S.; VITERWIJK, B. H., y VAERMANS, F. M. (1975) sobre la bertrandita y el enriquecimiento de berilo en grenalita.

Sin embargo, los trabajos dedicados a las zonas de oxidación de estos yacimientos son muy escasos. Esta escasez es debida por una parte a que

la atención de las investigaciones ha estado dirigida en general a las zonas de sulfuros que han centralizado el interés minero, y por otra parte a las propias dificultades técnicas que entraña el estudio mineralógico de estos materiales. Así, el trabajo de FRIEDRICH (1962-1964), dedicado específicamente a los aspectos mineralógicos de estos depósitos, trata muy poco de la mineralogía de los oxidados. En su descripción cita la presencia de smithsonita, calcofanita, psilomelano, pirolusita, anglesita y cerusita acompañando a la hematites.

Es en el trabajo de OEN, FERNÁNDEZ y MANTECA (1975), donde se dedica más atención a estos temas. Estos autores hacen referencia a esta asociación mineral de las zonas oxidadas bajo el término de paragénesis «3»: óxidos-hidróxidos-carbonatos-sílice, distinguiéndose dentro de ella diferentes facies. Citan, además de la gohetita y, hematites como componentes principales, la magnetita, óxidos complejos de Mn con Fe, K, Ba, Pb, Zn, tales como psilomelano, criptomelano, polianita,

pirolusita, calcofanita, coronadita, heterolita. Entre los sulfatos citan la anglesita, jarosita y alunita (además de otros sulfatos comunes, tales como yeso, baritina); y entre los carbonatos, siderita, cerusita, smithsonita.

KAGER (1980) aporta nuevos datos sobre la mineralogía del gossan, refiriéndose a ella como paragénesis de «óxidos-hidróxidos-sulfatos y fosfatos». Refiriéndose concretamente al gossan del yacimiento de Los Blancos, cita la presencia de fosfatos y fosfosulfatos como la arrojadita ( $\text{NaKCa}_2(\text{Fe, Mn})_3(\text{PO}_4)_4$ ), la svanbergita ( $\text{SrAl}_3\text{PO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) y la hinsdalita ( $\text{Pb, Sr} \text{Al}_3\text{PO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ).

En el trabajo de AMORÓS, LUNAR y TAVIRA (1981), se estudia la mineralogía y geoquímica del gossan de Río Tinto y se compara con el gossan de los yacimientos de La Unión.

Aun reconociendo la gran importancia de estos trabajos, consideramos que aún nos falta un conocimiento preciso de la naturaleza y características de algunas fases minerales portadoras de metales de interés económico. Por ello hemos considerado de interés profundizar algo más en este conocimiento, dado este tipo de asociaciones minerales, pueden constituir en el futuro un importante recurso minero. Teniendo esto en cuenta, en este estudio se ha prestado atención prioritaria a la localización y descripción de las especies minerales portadoras de plata.

## 2. Metodología de estudio

El estudio mineralógico y geoquímico del gossan se ha realizado sobre muestras de las canteras S. Valentín, Tomasa y Los Blancos (fig. 1). La caracterización de los minerales de la serie isomorfa de la jarosita, principales minerales portadores de la plata, se ha realizado mediante difracción de Rayos X, ya que ópticamente no se pueden definir los términos de esta serie. Con dicha técnica se han estudiado sistemáticamente las muestras correspondientes a la cabeza del proceso de tratamiento y las que corresponden al residuo de este proceso.

El método de difracción tiene resolución máxima de un 1 por 100, y por tanto para concentraciones bajas de un determinado elemento no puede identificarse la fase correspondiente. Esta limitación en el método experimental obligó a reali-

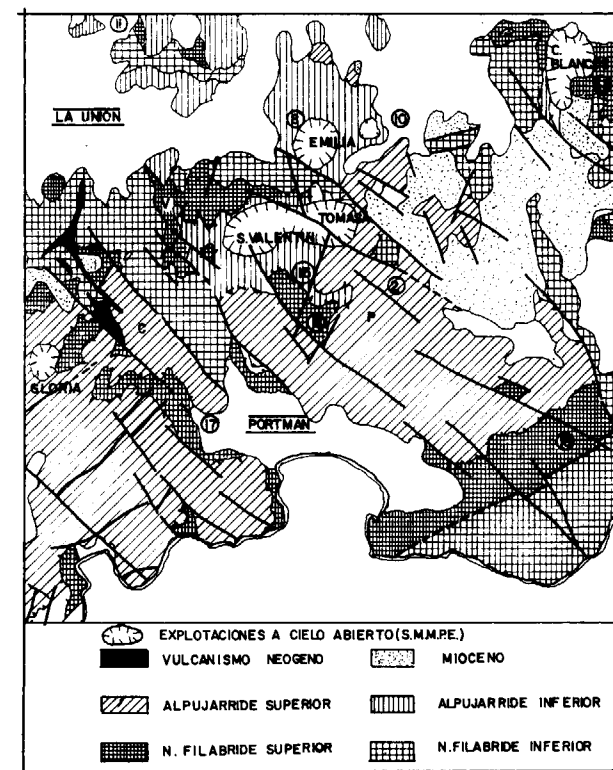


Figura 1.—Esquema de situación y esquema estructural de la zona.

zar un concentrado previo de las muestras mediante separación magnética. Las muestras de granulometría de 0,1 a 0,2 mm. fueron separadas en tres fracciones de acuerdo a su comportamiento magnético (alto, medio y bajo). La separación magnética se ha realizado en un aparato Electro-Dimont Frantz isodinamic con las siguientes condiciones: ángulo de pendiente de 25°, 30° y 35°, e intensidades de 0,15, 0,25 y 0,5 Amp. De esta manera se consigue un enriquecimiento de los minerales portadores de la plata, que fundamentalmente se separan en la fracción intermedia, o magnética, los cuales posteriormente se caracterizaron por difractogramas.

El análisis químico de las muestras se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica, determinándose Fe, Pb, Zn y Ag. Los análisis fueron realizados por el Centro de Estudios y Análisis Mineralógicos de la SMMPE en Portman, Cartagena.

3. Los cuerpos mineralizados y su contexto geológico

La Sierra de Cartagena pertenece a las cordilleras Béticas, y más concretamente a la zona Bética propiamente dicha o zona interna, caracterizada por una estructura de capas superpuestas de origen alpino, diferenciadas por un grado decreciente de metamorfismo de abajo arriba, y que se conocen con los nombres de complejo Nevado-Filábride, Alpujárride y Maláguide, en este orden de abajo arriba. En la Sierra de Cartagena aparecen representados únicamente los complejos Nevado-Filábride y Alpujárride. (Ver PAVILLON, 1968, 1969, 1972; EGELER, 1969; ALLABERT, 1973; ESPINOSA-GODOY et all., 1974, etc.).

Dentro del Nevado-Filábride se distinguen dos unidades: Inferior de edad paleozoica, y Superior de edad permo-triásica y triásica. Asimismo, el Alpujárride está compuesto, de acuerdo con ESPINOSA et all. (1974) y OEN et all. (1975) por una unidad Alpujárride Inferior y una unidad Alpujárride Superior (fig. 2). Una tercera Alpujárride, «unidad de Garguel» (OVEJERO et all., 1973) aparece encima de las anteriores en algunas partes de la Sierra, si bien no se ha conservado en el área central donde están situados los depósitos minerales que nos ocupan, por lo que no aparece reflejada en la columna de la figura 2. Una serie transgresiva Neógena cubre las citadas unidades alpinas.

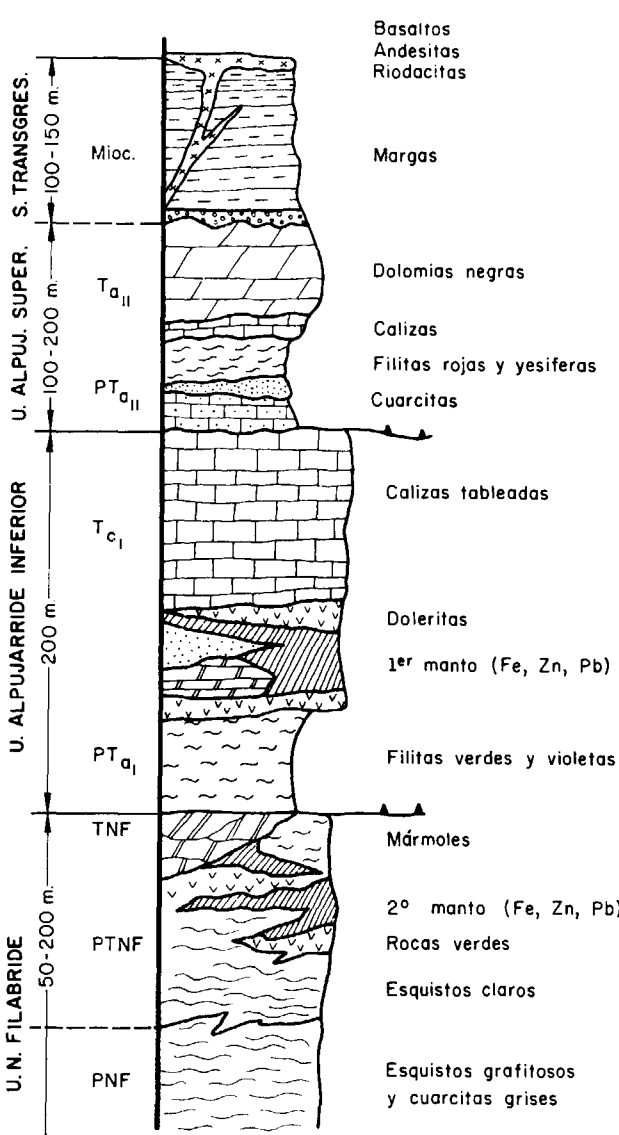


Figura 2.—Columna litoestratigráfica.

Los depósitos minerales principales, masivos y estratiformes, que han dado lugar a las grandes explotaciones a cielo abierto de esta zona reciben el nombre de «mantos». De acuerdo con ALLABERT (1973), OEN, FERNÁNDEZ y MANTECA (1975), y OVEJERO, JACQUIN y SERVAJEAN (1976) se distinguen dos tipos de «manto» por su posición tecto-estratigráfica:

Manto superior o primer manto, que aparece en la unidad Alpujárride Inferior a la base del paquete carbonatado y en asociación a rocas bási-

cas doleríticas. Su carácter geométrico es intermedio entre equidimensional y estratiforme, y puede alcanzar grandes espesores, próximos a los 100 metros (ver también PAVILLON, 1969).

Manto inferior o segundo manto, que aparece en la unidad Nevado-Filábride Superior, y también, por lo general, en asociación a rocas verdes. Tiene un carácter estratiforme y su potencia media es del orden de 10 m.

Partes importantes de estos depósitos de sulfuros son aflorantes o poseen un débil recubrimiento, por lo que el desarrollo de los fenómenos de oxidación ha sido muy importante. Las características climáticas e hidrogeológicas de la zona han favorecido estos procesos, alcanzando la oxidación a veces gran profundidad bajo la superficie, dando lugar a una espesa «montera» o «gossan» cubriendo los sulfuros, y en algunas zonas reemplazándolos totalmente.

Los fenómenos de oxidación se han desarrollado principalmente en los depósitos del área central (S. Valentín-Emilia-Tomasa), más profundamente dismantelados por la erosión, y como es natural se hallan más desarrollados los depósitos de primer manto.

3.1. La mineralización primaria (o de sulfuros)

Los «mantos» de la Sierra de Cartagena, presentan dos tipos de asociaciones minerales primarias:

Paragénesis 1: Asociación sulfuros-carbonatos-sílice.

Paragénesis 2: Asociación greenalita (y clorita)-magnetita-sulfuros-carbonatos-sílice.

Ambos tipos de asociaciones se presentan indistintamente tanto en el primero como en el segundo manto (OEN, FERNÁNDEZ y MANTECA, 1975).

La paragénesis 1, a la que corresponde, por ejemplo, el yacimiento de Los Blancos, consta de acuerdo con OEN et all. (1975) de: galena, blenda, pirita, marcasita y localmente pirrotina, como sulfuros principales, y como accesorios, calcopirita, arsenopirita, tetraedrita y estannita. Entre los carbonatos se encuentra principalmente la siderita, con variedades conteniendo Zn y Mn.

La paragénesis 2, desarrollada principalmente en los depósitos de la zona San Valentín-Tomasa, está constituida como minerales predominantes

por la greenalita (FRIEDRICH, 1962) y la clorita. Sigue en abundancia la magnetita. Los sulfuros aparecen diseminados dentro de la matriz de greenalita, galena, blenda, pirita, marcasita, calcosina, tetraedrita y estannina. Entre los carbonatos, al igual que en la paragénesis 1, predomina la siderita y variedades de ésta conteniendo Zn y Mn. La sílice aparece bajo forma de ópalo y calcedonia, fundamentalmente.

La composición química media correspondiente a estas paragénesis se puede ver en la tabla I.

TABLA I Composición química media correspondiente a la paragénesis 1 y 2

	Paragénesis 1	Paragénesis 2
SiO <sub>2</sub> ... ..	40%	45
Fe ... ..	20	35
MgO+CaO ... ..	5	3
S ... ..	20	3
Pb ... ..	1,5	1
Zn ... ..	3,0	1,5
Ag ... ..	20 ppm	15 ppm

3.2. La plata en la mineralización de sulfuros: forma mineralógica y su distribución.

Los sulfuros encierran un contenido medio en Ag entre 15 y 20 ppm. Este contenido metal está contenido mayoritariamente en la galena; con todo, una cantidad significativa de Ag aparece contenida en sulfuros accesorios, como la tetraedrita, mineral que se presenta como inclusiones en los distintos sulfuros. En los sulfuros de la cantera Las Blancos, se ha encontrado tetraedrita conteniendo una ley de 25 por 100 de Ag, según los análisis de microsonda (J. A. LÓPEZ y M. FERNÁNDEZ, 1980, informes inéditos).

Las leyes de plata en los sulfuros presentan una dispersión importante, en buena medida paralela a la dispersión propia de las leyes de Pb, estando ambas fuertemente correlacionadas: coeficiente de correlación Ag—Pb=0,89 (ver figura 3).

4. La mineralización secundaria o del gossan

Esta mineralización se caracteriza por la asociación de óxidos, hidróxidos y sulfatos, y ha sido

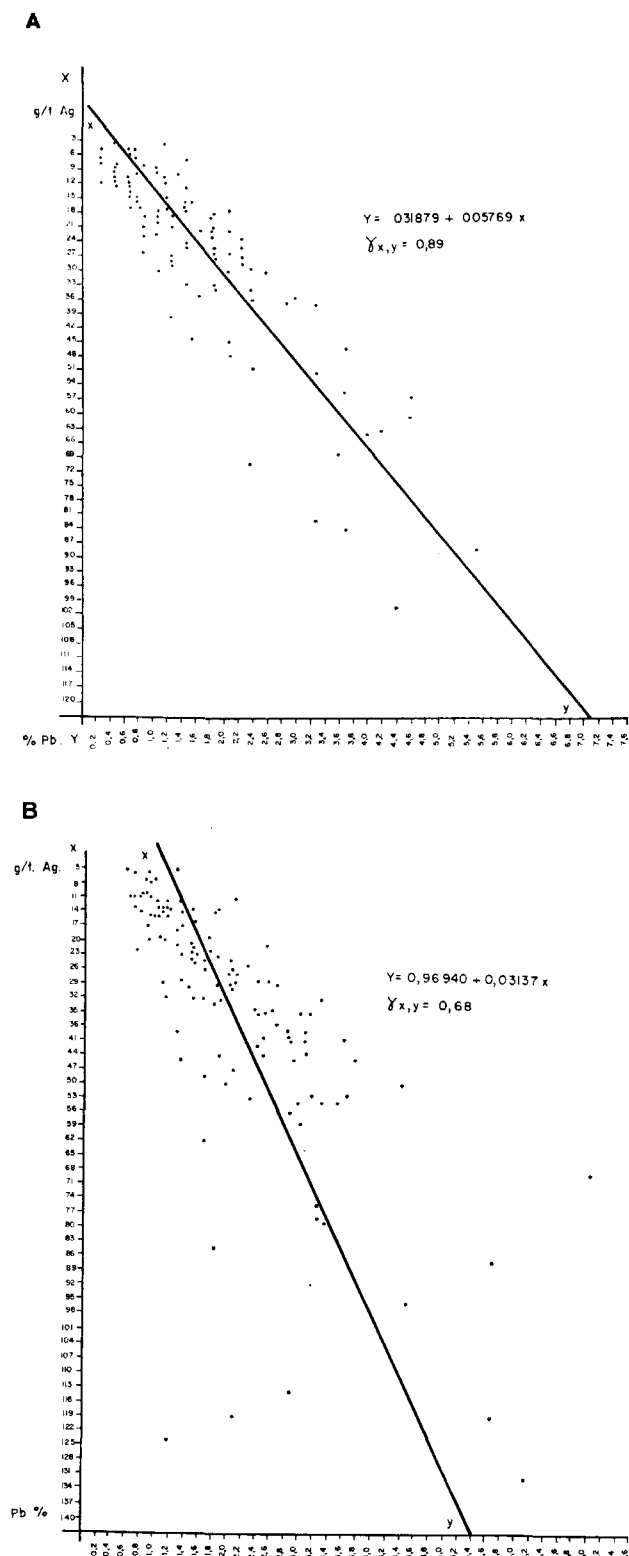


Figura 3.—A-Correlación Ag/Pb en sulfuros. B-Correlación Ag/Pb en óxidos.

descrita por OEN et al. (1975) como paragénesis 3. En esta llamada paragénesis 3, dichos autores incluyen, además de las monteras de oxidación de los depósitos tipo manto, otro tipo particular de montera desarrollada a partir de las mineralizaciones volcanogénicas neógenas, que se desarrollaron localmente en la zona central de la sierra (La Crisoleja) (ver figura 2). El presente trabajo se ocupa únicamente de los gossan de los «mantos». En cuanto al último tipo de gossan citado de características específicas y diferenciadas, ha sido estudiado mineralógicamente por KAGER (1980), además del trabajo ya citado de OEN et al.; y otros estudios se hallan en curso A. ARRIBAS y J. A. LÓPEZ-GARCÍA.

La mineralogía de las zonas oxidadas de los yacimientos Los Blancos, Emilia, San Valentín y Tomasa es muy semejante.

Aparecen como minerales principales la goheta, hematites y sílice; y en menor proporción minerales del grupo de la jarosita, junto con carbonatos y minerales arcillosos. Entre los minerales arcillosos, OEN et al. (1975) citan la vermiculita, metahalloysita y dickita. Como minerales accesorios aparecen la magnetita, yeso, anglesita, cerusita, querargirita y algunos sulfuros (pirita, blenda, galena, calcosina).

Contiene también una serie de óxidos complejos de Mn, con Fe, K, Ba, Pb, Zn, como psilomelano, criptomelano, pirolusita, calcofanita, coronadita, heterolita (OEN et al. 1975). Según KAGER (1980), en los óxidos de Los Blancos aparecen también fosfatos y fosfosulfatos como la arrojada, svanbergita, hinsdalita.

La composición química media correspondiente a los óxidos de la zona S. Valentín-Tomasa es la siguiente:

SiO <sub>2</sub>	41 %
FeO <sub>3</sub>	42 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90 %
MgO+CaO	0,70 %
S	0,80 %
Pb	2,0 %
Zn	0,25 %

Una variante de esta composición química, se presenta en los óxidos desarrollados sobre los contactos entre rocas carbonatadas y los bordes laterales de acuífero de los mantos. Estos óxidos, en cuya constitución aparecen abundantes



carbonatos (calaminas), se caracteriza por un predominio del Zn sobre el Pb (Zn 2,50 %, Pb 0,30 %), y un contenido muy bajo en Ag 5 ppm. En las zonas centrales del manto de los óxidos masivos este predominio está incluido.

En relación con la constitución química de la mineralización primaria de procedencia (paragénesis 2), se puede apreciar un empobrecimiento en sílice, Mg, Ca, S y Zn (para los óxidos masivos centrales), así como un enriquecimiento en óxidos de Fe, alúmina, Pb y Ag (concentración residual).

En los óxidos que aparecen en la periferia de los mantos, desarrollados sobre rocas carbonatadas, se ha producido un enriquecimiento en Zn, cuya eliminación de la zona central del gossan ha sido muy intensa.

#### *Descripción de las especies minerales*

Dada la importancia de los minerales del grupo de la jarosita, éstos serán tratados en el apartado siguiente.

GOHETITA.—Es un mineral principal en todas las muestras estudiadas. Tiene varias formas de presentarse. Aparece en forma de texturas coloidales típicas de las zonas de lixiviación, formando secuencias de crecimiento concéntricas con los minerales del grupo de la jarosita y hematites (figura 4). Otras veces rellena grietas y fisuras en los minerales de la ganga, y también aparece en forma masiva cementando granos idiomorfos de cuarzo y carbonatos.

HEMATITES.—Es un mineral muy abundante, generalmente presenta texturas concéntricas que indican un modo de formación coloidal. Forma también texturas bandeadas o granos de tamaño variado, incluidos generalmente en gohetita. A veces estos granos son pseudomorfos de pirita, intercrecidos con minerales de la jarosita (fig. 5).

MAGNETITA.—Este mineral, en las canteras S. Valentín y Tomasa es un constituyente principal dentro de las menas metálicas. En las zonas oxidadas la magnetita generalmente se presenta transformada en hematites, con gran desarrollo de cristales idiomorfos (fig. 6).

PIRITA.—Generalmente aparece como mineral accesorio en forma de pequeños granos redondeados incluidos en los óxidos de hierro. Son restos que han resistido a los procesos de alteración.

ESFALERITA.—Mineral muy escaso que se presenta formando pequeños granos, incluidos en los óxidos de hierro, como restos de los procesos de alteración.

CALCOSINA.—Es un mineral accesorio. Posiblemente es un producto de reemplazamiento de pirita o calcopirita, que ha permanecido sin alterar en el gossan.

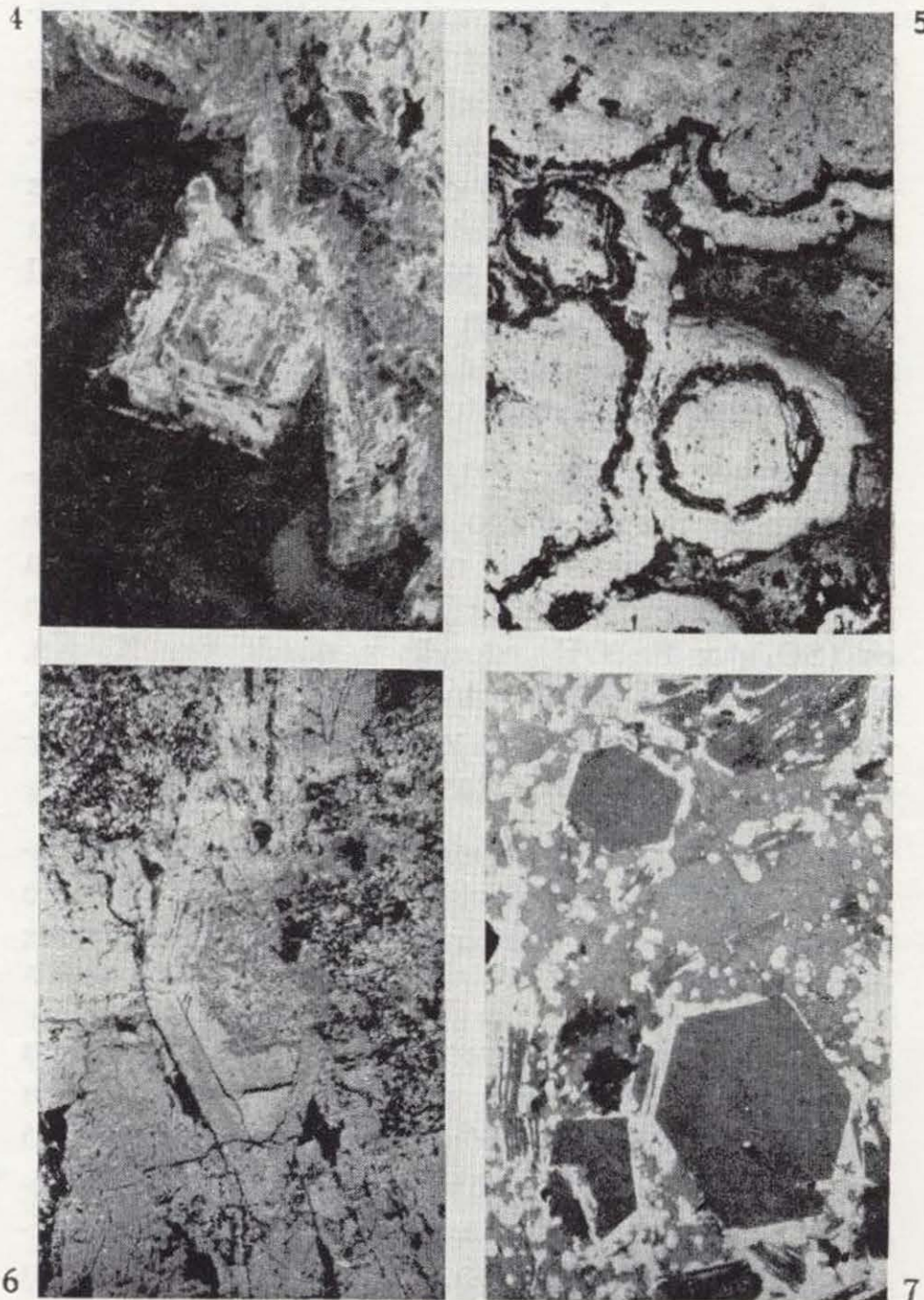


Figura 4.—NP×100. Luz reflejada. Gohetita con textura coloidal (gris claro) con bandas concéntricas de jarosita (negro) y hematites (blancos). Obsérvese la jarosita masiva en la parte superior de la microfotografía.

Cantera S. Valentín.

Figura 5.—NP×200. Luz reflejada. Alternancia de hematites (blanco) y jarosita (gris claro). Obsérvese las formas idiomorfas de la hematites. Cantera Tomasa.

Figura 6.—NP×100. Luz reflejada. Magnetita (gris claro) transformándose en hematites (blanco). Obsérvese el buen desarrollo de los cristales de magnetita. Cantera Tomasa.

Figura 7.—NP×100. Luz reflejada. Jarosita masiva (gris claro) y gohetita coloidal (blanco) cementando a la ganga constituida por cuarzo idiomorfo y clorita (gris oscuro). Los Blancos.



**GALENA.**—La galena es un mineral muy escaso en estas zonas oxidadas. Únicamente se ha encontrado algún grano de tamaño reducido incluido en los óxidos de hierro.

**ANGLESITA Y CERUSITA.**—Son minerales accesorios, si bien localmente pueden ser minerales principales que se han formado como producto de meteorización de la galena, a la que reemplazan a favor de los bordes de grano. La anglesita es particularmente abundante, en cristales bien desarrollados que alcanza varios centímetros de longitud en matriz de gohetita. La anglesita aparece, en muchos casos, parcial o totalmente transformada en cerusita (aun conservado su hábito externo). El análisis químico de una serie de cristales de anglesita da unos valores de Pb que oscilan entre el 69 por 100 y el 66 por 100, en función del grado de transformación anglesita-cerusita. Generalmente, los cristales de anglesita y cerusita presentan unos revestimientos de gohetita.

**MINERALES DEL GRUPO DE LA JAROSITA.**—Incluimos en este grupo plumbojarosita, argentojarosita y natrojarosita, minerales que pertenecen a la serie isomorfa de la jarosita. Su composición es  $(\text{SO}_4)_2 \times \text{Fe}_3(\text{OH})_6$  donde x puede ser K, Na,  $\text{NH}_4$ , Ag y Pb. Estos minerales son menos abundantes que la hematites y son los principales portadores de plata en estas zonas oxidadas.

La caracterización de estos minerales se ha realizado mediante difracción de Rayos X, ya que ópticamente no se pueden identificar los términos de esta serie.

Estos minerales aparecen en algunos casos en concentraciones inferiores al poder de resolución del método de difracción, por lo que se trabajó con los concentrados obtenidos después de someter a las muestras a ensayos de separación magnética. En esta separación, como ya se indicó en el epígrafe 2, se obtienen tres fracciones: alto magnetismo, medio magnetismo, bajo magnetismo. En la fracción de magnetismo medio se concentran los minerales del grupo de la jarosita, algo de gohetita y querargirita. En esta fracción, además, las proporciones de plomo y plata son elevadas. En la fracción de magnetismo alto se concentra gohetita y hematites y la relación entre el contenido en plomo y plata es inferior que en el caso anterior. Por último, en la fracción menos magnética se concentran los minerales de la ganga y en ella la proporción de plomo y plata vuelven a dismi-

nuir notablemente con respecto a la fracción magnética.

Plumbojarosita, natrojarosita y argentojarosita fueron identificados por difracción de Rayos X en las fracciones enriquecidas en jarosita (magnetismo medio). La primera especie es la más abundante.

Los minerales del grupo de la jarosita tienen varias formas de presentarse: unas veces aparecen bordeando a los granos de la ganga (fig. 7); otras veces se presentan en forma masiva cementando a los restantes minerales. Forma también texturas coloidales con secuencia de crecimiento concéntricas con gohetita (fig. 5) y texturas bandeadas (fig. 8). A veces en estas bandas se puede observar una gradación de jarosita a hematites, lo que puede indicar un carácter de formación anterior para aquel mineral. También se ha observado a este mineral formando agregados intercrecidos con hematites (fig. 9).

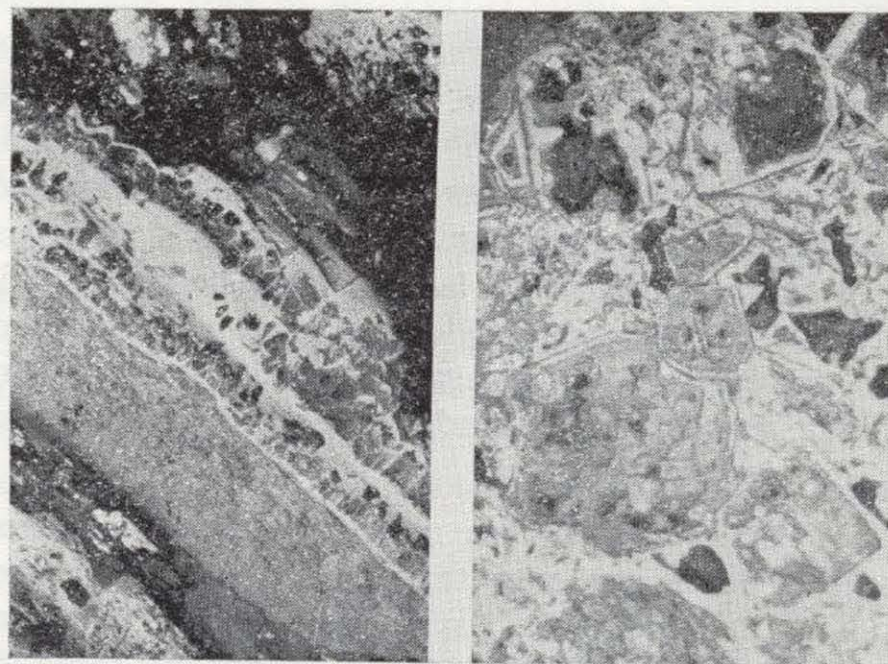


Figura 8.—NP×100. Luz reflejada. Textura bandeada que presentan la gohetita (gris claro) y la jarosita (gris oscuro).

El mineral más claro es hematites. Cantera Tomasa. Figura 9.—NP×200. Luz reflejada. Agregados de jarosita (gris oscuro) rodeados de bandas concéntricas de gohetita (gris claro) intercrecidos con hematites (blanco).

Las muestras con mayor contenido en plomo y plata fueron seleccionadas para investigar, mediante scanning, cómo se encuentran estos elementos. En cuanto a la plata, se ha podido comprobar que su concentración en la jarosita es casi puntual, no presentando una distribución homogénea.



La asociación jarosita-gohetita es más frecuente que la jarosita-hematites en la mayoría de las muestras. En muchos casos, además, se puede observar que se depositan hematites en una primera fase, seguida de deposición intermitente de jarosita y gohetita, lo cual probablemente indica varias fases de mineralización.

Que la asociación jarosita-gohetita es más frecuente que la de jarosita-hematites ha sido ya apuntado en muchos depósitos de sulfuros (BROWN, 1971). La génesis de la zonación jarosita-gohetita ha sido interpretado por KELLY y GODDARD (1969) y SAAS et al. (1965) y confirmado por BROWN (op. cit.) como consecuencia de las actividades de  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $K^+$ . El aumento de las actividades de estos iones (como consecuencia de una concentración o disolución) para un Eh y una actividad de  $Fe^{2+3+}$  dado, causan la precipitación de uno u otro.

La gohetita o hematites son minerales estables en un amplio intervalo de valores de Eh y pH, pero la jarosita se favorece en condiciones ácidas, pH 3 y oxidantes (BROWN, J. B., 1971). La jarosita, no obstante, según este autor, puede persistir fuera de su campo de estabilidad bien debido a una persistencia de condiciones áridas, o bien a una reacción muy lenta de jarosita-gohetita. En general, la existencia de jarosita en el gossan es debido a uno de estos dos factores, pues la circulación del agua después de su precipitación causaría su disolución. La acción de estas aguas sobre el gossan, mezcla de aguas de los ríos, de lluvia y en parte subterránea y con valores de pH entre 5 y 8, tiende a la sustitución de jarosita-gohetita, citada por algunos autores como BLANCHARD (1968) y TUELL (1926). También sería la causa de la pequeña proporción de jarosita, inferior en general al 10 por 100 en estas zonas.

En cuanto al problema de las sustituciones de ( $Na^+$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Ag^+$ ) dentro de los sulfatos complejos, en las zonas de oxidación, según HENDRICKS (1937), la jarosita tiene una estructura que permite gran posibilidad de sustituciones isomórficas. Además, en esta estructura, debido a la semejanza de radios iónicos entre  $Na^+=0,98 \text{ \AA}$ ,  $Ag^+=1,20 \text{ \AA}$  y  $Pb^{2+}=1,32 \text{ \AA}$ , hay gran posibilidad de cambio isomorfo y por tanto no se debe definir los términos genéricos «plumbojarosita-argentojarosita y natrojarosita».

En la tabla II se presentan las dimensiones a y c de las celdillas de esta especie, recopiladas por

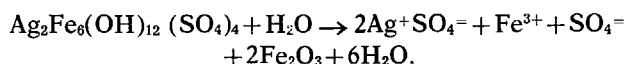
TABLA II

Dimensiones de a y c de la jarosita, argentojarosita, plumbojarosita y natrojarosita

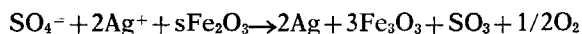
Minerales	Dimen- siones	Celdilla	
	a	c	c/a
Jarosita ... ..	7,20	17	2,16
Argentojarosita ... ..	7,22	16,4	2,27
Natrojarosita ... ..	7,18	16,3	2,27
Plumbojarosita ... ..	7,20	33,6	4,67

HENDRICKS (1937). La semejanza entre la relación c/a, es una indicatriz de las amplias posibilidades de sustitución isomorfa en esta serie.

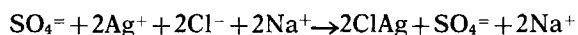
Asimismo, las posibilidades de formación de querargirita (A. MAY et al., 1973) son las siguientes: Por encima de  $350^\circ \text{C}$  la argentojarosita se descompone según la siguiente reacción:



A mayor temperatura, el sulfato férrico se transforma en hematites, con desprendimiento de  $SO_3$ . A temperaturas superiores a  $800^\circ \text{C}$  la hematites reacciona con disoluciones de sulfato de plata, según la siguiente ecuación:



Si estas soluciones se encuentran en la zona de oxidación con otras soluciones conteniendo cloruros, pueden formar cloruros compuestos como la querargirita:



BATEMAN (1957) señala como característica la formación de querargirita en zonas de oxidación en climas áridos y próximos al mar, circunstancias en las que se encuadran precisamente los depósitos de la Sierra de Cartagena.

*La plata en las mineralizaciones del gossan: su distribución.*

Los minerales oxidados encierran un contenido muy variable en Ag, y la dispersión de leyes que encontramos es mayor que en la mineralización de sulfuros, análogamente a lo que ocurre con el Pb. En la figura 10 se muestra la distribución

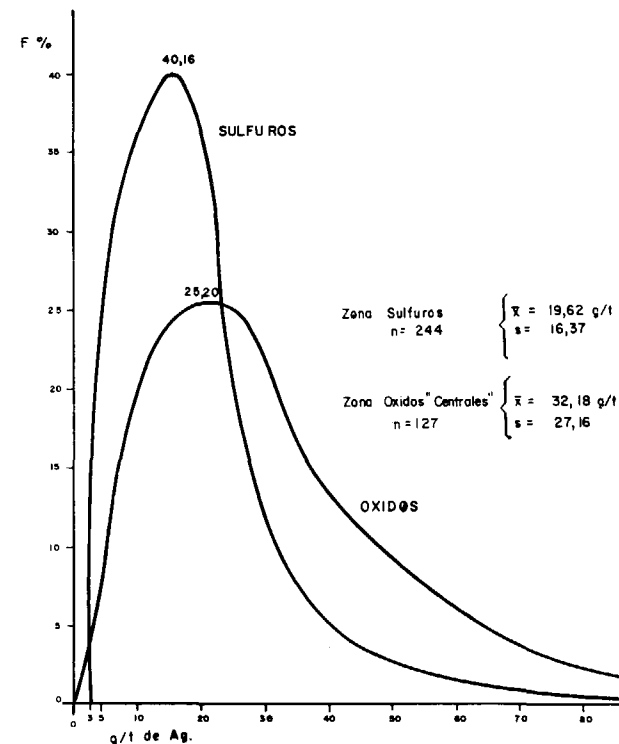


Figura 10.—Distribución de frecuencia de leyes de Ag.

de frecuencias de leyes de Ag en zonas oxidadas y en zonas de sulfuros. Parece claro que a lo largo del proceso de gossanización se produce la removilización de este elemento, seguida de concentraciones locales. La ley media Ag de la zona oxidada estudiada es netamente superior a las zonas de sulfuros del área, lo que parece hablar a favor de un proceso de concentración residual, a partir de un volumen mineralizado originalmente mayor que el de el actual gossan.

La plata en estas zonas oxidadas hemos podido comprobar que se encuentra principalmente asociada a los minerales de la serie de la jarosita. Además, como mineral accesorio, portador de Ag, se encuentran la querargirita, si bien localmente este mineral puede pasar a ser mineral principal, originando importantes anomalías puntuales (cartera S. Valentín). Por otra parte, la galena residual que queda, conlleva lógicamente su parte proporcional de Ag.

En general, en las zonas oxidadas, la variación de la ley de Ag es paralela al Pb, lo cual no significa necesariamente que ambos metales formen especies mineralógicas comunes. Es verdad que

existen minerales portadores de Ag y Pb (plumbojarosita), pero también estos metales se encuentran en especies distintas.

La correlación Ag—Pb es relativamente débil en comparación con la existente en la mineralización primaria de sulfuros. En la figura 10 se muestra el ajuste de una recta a las nubes de puntos Ag/Pb, de ambas asociaciones minerales. Vemos que mientras en los sulfuros la relación Ag/Pb se mantiene, relativamente, dentro de un intervalo, en los óxidos puede variar ampliamente debido a la presencia de especies minerales específicas de cada uno de ambos metales.

### 5. Comparación con otros gossan

La mineralogía y geoquímica del gossan de Fe, Pb, Zn de La Unión, presenta características comparables con otras zonas oxidadas, como, por ejemplo, el gossan de Río Tinto, Huelva, (Amorós et al., 1980).

Los minerales de la jarosita presentan texturas semejantes a las descritas en dicho trabajo y tienen un modo de formación semejante. También en el gossan de Río Tinto se ha podido determinar que, en general, los términos plumbojarosita, argentojarosita son los más abundantes. Y que estos minerales se concentran en fracciones intermedias en la separación magnética.

La importancia de las jarositas en ambos casos como minerales portadores de plata induce a pensar que un estudio sistemático de estas formaciones puede tener importancia económica grande.

### BIBLIOGRAFIA

- ALLABERT, J.: *La province plombo-zincifere de Cordilleres betiques (Espagne Meridionale). Essai typologique.* These, Université de Nancy, I, 148 p. (1973).
- AMORÓS, J. L.; LUNAR, R., y TAVIRA, P.: *Jarosite: A silver bearing of the gossan of Río Tinto (Huelva) and La Unión (Cartagena, Spain).* Mineralium Deposita (1981).
- BASILIO TRÍAS, A.: *Memoria acerca de las minas de plomo argentífero y de zinc: Iberia, Montserrat, M.<sup>a</sup> de los Angeles y Santa Catalina. Situado en el Cabezo de la Raja (S. E. de Cartagena).* Editado en Cartagena, 74 pp. (1883).
- BATEMAN, A. M.: *Yacimientos minerales de interés económico.* Ed. Omega, 975 pp. (1957).

- BLANCHARD, R.: *Interpretation of leached out crops*, 196 pp. Nevada Bureau of Mines Bull., 26 (1968).
- BROWN: *Jarosite - goethite stabilies at 25° C.* IATM Mineralium Deposita, 6, pp. 245-252 (1971).
- EGLER, C. G., and SIMON, O. S.: *Sur la tectonique de la zone bétique: Koninkl. Nederlanse Akad. Wetensch. Verh. Ard. Natuurk. ser. 1 v. 25, núm. 3, 90 pp.* (1969).
- ESPINOSA-GODOY, J.; MARTÍN-VIVALDI, J. M., y PÉREZ ROJAS, A.: *Mapa Geológico de España 1:50.000, Hojas 977, Cartagena, y 978, Llano el Beal.* Inst. Geol. y Minero, España, Madrid (1974).
- FRIEDRICH, G.: *Über ein dem Greenalit maestebendes Mineral der Serpentinegruppe aus den subvulkanischen hydrothermalen erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien.* Beitr. Mineralogie Petrographie, v. 8, pp. 189-198 (1962).
- FRIEDRICH, G.: *Lagerstattenkundliche Untersuchungen an den Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien.* Geol. Jahrb. Beiheft 59, 108 pp. (1964).
- FRIEDRICH, G.; SCHACHNER, D., and NIELSEN, H.: *Schweifselisotopen - Untersuchungen an sulfiden aus den Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien.* Geochim. et Cosmochim. Acta v. 28, pp. 683-698 (1964).
- GRAESER, S., and FRIEDRICH, G.: *Sur Frage der Alterstellung und genese der Blei-zink vorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien.* Mineralium Deposita, v. 5, pp. 365-374 (1970).
- GUARDIOLA, R.: *Estudio metalogénico de la Sierra de Cartagena.* Inst. Geol. España Mem., v. 53, 564 pp. (1927).
- HENDRICKS, S. B.: *The crystal structure of alunite and jarosite.* Am. Min., 22, pp. 773-784 (1937).
- KAGER, D. C. A.: *Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca-Carbonates, greenalite and Associated minerals in the Pb-Zn deposits in the Sierra de Cartagena, Province of Murcia, S. E. Spain thesis University.* Amsterdam, GUA paper of geology series 1, núm. 12 (1980).
- KELLY, W. C.; GODDAR, E. N.: *Telluride ores of Boulder Country, Colorado.* Geological Society of America Mem., 237 pp. (1969).
- LÓPEZ GARCÍA, S. A., y LUNAR, R.: *Mineralogía de los yacimientos de Buen Consejo y Los Blancos. Sierra de Cartagena. Murcia.* II Reunión de la SEM, en prensa (1980).

- MAY, A.; SJOBERG, J. J., and BOGLIN, E. G.: *Synthetic argentojarosited: physical properties and thermat behaviur.* Am. Min. 58, 936-941 (1973).
- OEN, I. S.; FERNÁNDEZ, J. C., y MANTECA, J. I.: *The Leadzinc and associated ores of La Unión. Sierra de Cartagena. Spain.* Econ. Geol., v. 70, pp. 1259-1278 (1975).
- OEN, I. S.; KAGER, P., and KIEFT: *Hawleyte and greenolite in ores from Los Blancos. Sierra de Cartagena, Spain.* Neues fahrh. Mineralogie Monatsh 11, pp. 507-513 (1974).
- OEN, I. S.; VITERWIFK, B. H., and VOERMANS, F. M.: *Bertrandite and Be enrichment in Greenalitic Pb-Zn ores Sierra de Cartagena, Spain.* Petrologie, v. 1, pp. 121-124 (1975).
- OEN, I. S.; WINDT, C. J.; WINNUST, T., and KAGER, P.: *Epigenetic lead-zinc mineralization in Miocene Pebbly Mudstones, Sierra de Cartagena, Spain.* Mineralium Deposita, v. 10, pp. 362-373 (1975).
- OVEJERO, G.; JACQUIN, J. P., y SERVAGEAN, G.: *Les mineralisations et leur contexte geologique dans la Sierra de Cartagena (Sud-Est de L'Espagne).* Bull. Soc. Geol. France (7), t. XVIII, pp. 613-633 (1976).
- PAVILLÓN, M. J.: *Les mineralisations plombo-zinciferes de Carthage (Cordilleres Betiques, Espagne). Un exemple d'heritages sucessifs en metallogenie.* Mineralium Deposita, v. 4, pp. 368-385 (1969).
- PAVILLÓN, M. J.: *Remarques a propos de la note de H. Urban.* Mineralium Deposita, v. 4, pp. 412-414 (1969).
- PAVILLÓN, M. J.: *Paleogeographies, volcanismes, structures mineralisations plombo-zinciferes et heritages dans l'Est des Cordilleres Betiques (zones internes).* These Université de Paris, 623 pp. (1972).
- PILZ, R.: *Die Erzlagerstätten von Cartagena in Spanien.* Zeitschr. prakt. Geologie, v. 16, pp. 177-190 (1908).
- ROLANDI, B., and TEMPLADO, D.: *Catálogo de criaderos de zinc del distrito minero de Murcia.* Bol. oficial Minas y Metalurgia, núm. 134, pp. 599-648; núm. 135, pp. 677-723; núm. 136, pp. 751-797.
- SAAS, E.; NATHAN, Y., y NISSENBANM, A.: *Mineralogy of certain pyrite, concretions from Israel and. Their alteration products.* Min. Mag. 35, pp. 84-87 (1965).
- URBAN, H.: *Neue Untersuchungsergebnisse zur genese der in ostliche Teil der erzprovinz von Cartagena (Spanien) gelegenen Blei-zinkerz vorkommen.* Mineralium Deposita, v. 3, pp. 162-170 (1968).

Recibido: Febrero 1981